

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-250084

(43)Date of publication of application : 27.09.1996

(51)Int.Cl. H01M 2/08
H01M 10/38
H01M 10/40

(21)Application number : 07-112023

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 10.05.1995

(72)Inventor : TERAMOTO KAZUNORI

(30)Priority

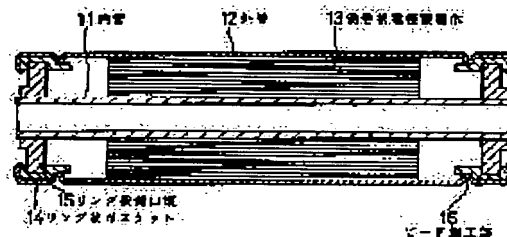
Priority number : 06163240 Priority date : 22.06.1994 Priority country : JP
07 17468 09.01.1995 JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a battery excellent in sealing with high productivity by fitting a ring-shaped electric insulating gasket to the internal periphery of an outer tube, and sealing a ring-shaped seal plate press attached between the internal periphery of this gasket and the periphery of an inner tube.

CONSTITUTION: After an electrolyte is injected between an outer tube 12 and an inner tube 11, a ring-shaped electric insulating gasket 14 made of polypropylene or the like and a ring-shaped seal plate 15 made of aluminum or the like are mounted on the internal periphery of the outer tube 12. A side edge of the outer tube 12 is calked, to fix the gasket 14 and the seal plate 15. Thereafter by using a pipe expander, an end part of the inner tube 11 is press attached to the seal plate 15 to be sealed. Accordingly, sealing can be easily performed, without giving damage to a volute electrode laminated unit or the like by a temperature rise, to improve productivity and sealing.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-250084

(43) 公開日 平成8年(1996)9月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/08			H 0 1 M 2/08	S
10/38			10/38	
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 10 頁)

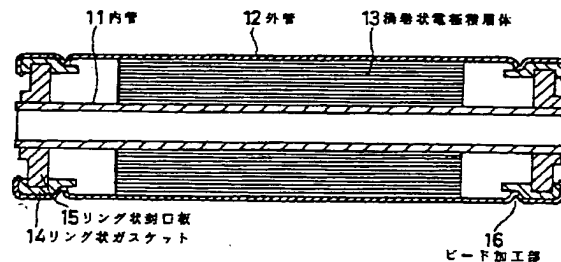
(21) 出願番号	特願平7-112023	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22) 出願日	平成7年(1995)5月10日	(72) 発明者	寺本 一憲 東京都渋谷区渋谷2丁目22番3号 株式会 社ソニー・エナジー・テック内
(31) 優先権主張番号	特願平6-163240	(74) 代理人	弁理士 松隈 秀盛
(32) 優先日	平6(1994)6月22日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平7-17468		
(32) 優先日	平7(1995)1月9日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 生産性が高く、しかも高い密閉性のある円筒状の非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【構成】 内管11と外管12との間に内管11を芯とし、帯状の正極及び負極電極2及び3をセパレータ8を介して渦巻状に巻回してなる渦巻状電極積層体13を有する二重管型構造であって、この内管11及び外管12の夫々の両端部の外管12の内周に嵌め込まれたリング状電気絶縁ガスケット14と、このリング状電気絶縁ガスケット14の内周と、この内管11の外周との間に設けられる第1及び第2のリング状封口板15とを有し、この内管11を、この内側より拡張してこのリング状封口板15と内管11とを圧着変形させこの両端部を封口するようにしたものである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 外管と、該外管と実質的に同心に配された内管と、

前記外管の一方の端部の内周に嵌め込まれた第 1 のリング状電気絶縁ガスケットと、

前記第 1 のリング状電気絶縁ガスケットと前記内管の一方の端部の外周との間を封じる第 1 のリング状封口板と、

前記内管を芯とし、前記内管の一方及び他方の端部間に非水電解液が含浸された帯状の正極電極及び負極電極がセバレータを介して渦巻状に巻回された渦巻状電極積層体と、前記外管の他方の端部の内周に嵌め込まれた第 2 のリング状電気絶縁ガスケットと、

前記第 2 のリング状電気絶縁ガスケットと前記内管の他方の端部の外周との間を封じる第 2 のリング状封口板とを有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 請求項 1 記載の非水電解液二次電池において、前記内管と前記第 1 及び第 2 のリング状封口板とは圧着性を有する金属より成ることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 3】 請求項 2 記載の非水電解液二次電池において、

前記渦巻状電極積層体の正極電極及び負極電極の一方を前記内管に接続し、他方を前記外管に接続したことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 4】 請求項 3 記載の非水電解液二次電池において、

前記正極電極を前記内管に接続すると共に前記内管をアルミニウムで形成したことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 5】 請求項 1 記載の非水電解液二次電池において、

前記第 1 及び第 2 のリング状封口板の少なくとも一方のリング状封口板は、内圧が所定圧以上に上昇したときに開裂して内圧を開放する開裂弁を有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 6】 請求項 5 記載の非水電解液二次電池において、

前記開裂弁を有するリング状封口板は、互いに重ねられたときに互いに連通する通気孔を単数又は複数有する第 1 及び第 2 のリング状板部材と、該第 1 及び第 2 のリング状部材間に挟まれたフィルム部材から成り、該フィルム部材は前記通気孔を塞ぐように前記第 1 及び第 2 のリング状部材の間に固着されたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 7】 請求項 6 記載の非水電解液二次電池において、

前記フィルム部材はアルミニウム箔の両面に高分子層を被覆したフィルムであることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 8】 内管の一方の端部及び他方の端部の間に、前記内管を巻芯として帯状の正極電極と負極電極とがセバレータを介して対向するように渦巻状に巻回して渦巻状電極積層体を形成する工程と、

前記内管に渦巻状に巻回された渦巻状電極積層体を外管内に挿入する工程と、

前記外管の一方の端部の内周に第 1 のリング状電気絶縁ガスケットを嵌め込むと共に前記第 1 のリング状電気絶縁ガスケットと前記内管の一方の端部の外周との間に第 1 のリング状封口板を嵌め込み、その後前記内管の一方の端部を内側よりパイプ拡張手段を用いて拡張して前記内管の一方の端部及び前記第 1 のリング状封口板を圧着し、前記外管の一方の端部と前記内管の一方の端部との間を封口する工程と、

前記外管及び内管の封口された一方の端部を下方にして、上方となる前記内管の他方の端部と前記外管の他方の端部との間に非水電解液を注入する工程と、

前記非水電解液を注入後、前記外管の他方の端部の内周に第 2 のリング状電気絶縁ガスケットを嵌め込むと共に前記第 2 のリング状電気絶縁ガスケットと前記内管の他方の端部の外周との間に第 2 のリング状封口板を嵌め込み、その後前記内管の他方の端部を内側よりパイプ拡張手段を用いて拡張して、前記内管の他方の端部及び前記第 2 のリング状封口板を圧着し、前記外管の他方の端部と前記内管の他方の端部との間を封口する工程とを有することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項 9】 請求項 8 記載の非水電解液二次電池の製造方法において、

前記非水電解液を注入に先行して、前記第 1 のリング状封口板を前記第 1 のリング状電気絶縁ガスケットを介して前記外管をカシメて封口すると共に前記非水電解液を注入後に、前記第 2 のリング状封口板を前記第 2 のリング状電気絶縁ガスケットを介して前記外管をカシメて封口することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項 10】 非水電解液二次電池において、軽量金属製の電池容器の開口部のカシメ封口部に金属製補強用部材を填めたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 11】 請求項 10 記載の非水電解液二次電池において、前記電池容器は円筒型からなり、前記金属製補強用部材は前記電池容器の両端の開口部をカシメ封口する補強輪からなることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 12】 請求項 10 記載の非水電解液二次電池において、前記電池容器はアルミニウム製であり、前記金属補強用部材はスチール製あるいはステンレス鋼製であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 13】 電池容器に金属製補強用部材を填めるのに、前記金属製補強用部材の封口加工前に前記電池容器を冷却し、これを室温にある前記金属製補強用部材に

挿入後、放置して圧入することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項 14】 請求項 1 記載の非水電解液二次電池において、

前記外管が軽金属製であり、前記外管の一方及び他方の端部に金属製補強材が填められていることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 15】 請求項 14 記載の非水電解液二次電池において、

前記外管はアルミニウム製であり、前記金属製補強部材はスチール製あるいはステンレス鋼製であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 16】 請求項 9 記載の非水電解液二次電池の製造方法において、前記外管をカシメる工程は前記外管の端部に前記金属補強部材を填めた後に行うようにしたことを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は例えば電気自動車等に使用して好適な高エネルギー密度、大容量が得られる円筒状の非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、電子技術の進歩により、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら電子機器に使用される二次電池にも高エネルギー密度であることが要求されるようになってきている。従来、これら電子機器に使用される二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等が挙げられるが、これら電池は放電電位が低く、エネルギー密度の高い電池を得るという点ではまだ不十分であった。

【0003】 そこで、近年リチウムやリチウム合金もしくは炭素材料のようなリチウムイオンをドーブ及び脱ドーブ可能な物質を負極電極として用い、また正極電極にリチウムコバルト複合酸化物等のリチウム複合酸化物を使用する非水電解液二次電池であるリチウムイオン二次電池の研究、開発が行われている。

【0004】 このリチウムイオン二次電池は電池電圧が高く、高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく且つサイクル特性に優れている。特に省エネルギー、環境汚染等の問題から電力貯蔵用及び電気自動車等で使用する高電圧（数十～数百ボルト）、高エネルギー容量、高エネルギー密度の電池の開発が強く望まれている。

【0005】 このリチウムイオン二次電池の構造として、帯状の正極電極及び負極電極をセパレータを介して巻回してなる渦巻状電極積層体を円筒状の金属ケースに収納した円筒状の非水電解液二次電池が提案されている。この円筒状の非水電解液二次電池は渦巻状電極積層体とすることで電極面積を大きくでき、負荷特性に優れた電池が得られる。

【0006】 一方、斯る高電圧、大容量の渦巻状電極積層体を有する非水電解液二次電池においては、充放電時に発熱することがあるという問題がある。

【0007】 また円筒状の非水電解液二次電池においては、この円筒状の金属ケースの両端部を封口板により封口することが必要であり、この封口板を金属ケースの両端部に取り付けるに、一般にはアルゴン溶接を用いることが考えられるが、このアルゴン溶接時の熱が、この渦巻状電極積層体を破壊する恐れがある。

【0008】 この場合、このアルゴン溶接に代えてレーザー溶接を用いれば、この熱の問題はある程度緩和されるが、このレーザー溶接したときには、この封口板による電池内部の密閉の信頼性が得にくく、また、この密閉性を上げようとするこの溶接に長い時間がかかって、生産性が著しく悪くなる不都合がある。また超音波溶接も原理的には可能であるが密閉信頼性が低く採用できない。

【0009】 また従来の円筒状の非水電解液二次電池の電池容器は耐蝕性と強度の点から、スチールあるいはステンレス鋼にニッケルメッキしたもの（この場合負極電極と接続される。）が用いられてきた。しかし、これらの材料は比重が大きく、重たいことから重量エネルギー密度的には不利となり、アルミニウムやチタンといった軽金属の容器（この場合正極電極と接続される。）を用いることで電池の軽量化を果たすことが考えられてきた。

【0010】 しかし、この非水電解液二次電池の構成材料としてはチタンは高価な金属で一般民生用途で大量に使用することは難しく、現実的には耐蝕性の点からアルミニウムをこの電池容器として用いるのが一般的である。

【0011】 ところが、このアルミニウムはスチール等に比較して強度的に弱く、軽量化の目的が十分果たせるような薄さの材料を用いて電池容器とした場合、プラスチック製のガスケットを金属間に挟んでカシメ、その応力による電池容器の開口部を封口するような封口部構造では、強度不足により必要なガスケットの圧縮を得ることができない。

【0012】 また、逆にこの封口部で十分なガスケットの圧縮が得られるような厚さの材料を用いて電池容器とした場合には、今度は十分な軽量化の目的が達成できないという不都合があった。

【0013】 本発明の目的は生産性が高く、しかも高い密閉性のある円筒状の非水電解液二次電池を提供することである。

【0014】 更に本発明の目的はこの封口部を確実にし、しかも軽量で保存性と耐久性のある非水電解液二次電池を得ることである。

【0015】

【課題を解決するための手段】 本発明非水電解液二次電

池は内管と外管との間に内管を芯とし帯状の正極及び負極電極をセパレータを介して渦巻状に巻回してなる渦巻状電極積層体を有する二重管型構造であって、この内管及び外管の夫々の両端部の外管の内周に嵌め込まれたリング状電気絶縁ガスケットと、このリング状電気絶縁ガスケットの内周と、この内管の外周との間に設けられる第1及び第2のリング状封口板とを有し、この内管を、この内側より拡張してこのリング状封口板と内管とを圧着させ、この両端部を封口するようにしたものである。

【0016】

【作用】本発明によれば内管及び外管の夫々の両端部において、外管の内周にリング状電気絶縁ガスケットを嵌め込み、このリング状電気絶縁ガスケットの内周と内管の外周との間にリング状封口板を圧着して封口するので、例えばパイプエキパンダーにより簡単にこの封口が行え、温度上昇で渦巻状電極積層体等に損傷を与えることがなく生産性に優れ、しかも、高い密閉性を持ったものを得ることができる。

【0017】また本発明によれば、内管の内側の孔が通気孔となるので放熱性がそれだけ良くなる。

【0018】

【実施例】以下図面を参照して本発明非水電解液二次電池の一実施例につき説明しよう。図1において、13は内管11を芯として帯状の負極電極3及び正極電極2がセパレータ8を介して互いに対向する如く渦巻状に巻回された渦巻状電極積層体を示す。

【0019】この内管11は例えば直径20mm、長さ300mm、肉厚2mmのアルミニウム製の円筒体より成るものである。

【0020】この正極電極2としては、平均粒径0.015mmの LiCoO_2 粉末を91重量部、導電剤としてグラファイト6重量部、結着材としてフッ化ビニリデン樹脂を3重量部を混合し、N-メチルピロリドンを加えて分散しスラリーとし、これを正極活物質4として図3に示す如く、厚さ0.03mmの帯状のアルミニウム箔より成る正極集電体5の両面にリード部を残して塗布し、乾燥後圧縮成形して帯状の正極電極2とする。

【0021】この成形後の帯状の正極電極2としては正極活物質4の塗布厚を両面とも0.08mmとし、この正極活物質4の塗布部の幅を190mm、長さを3150mmとした。

【0022】また負極電極3としては、出発原料として石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10~20重量%導入した後、不活性ガス(N₂等)気流中1000℃で焼成して、炭素材料を得、この炭素材料を粉砕し、平均粒径0.02mmの炭素材料粉末とし、この炭素材料粉末を90重量部、結着材としてフッ化ビニリデン樹脂を10重量部を混合し、これをN-メチルピロリドンに分散したスラリーを、負極活物質6として、図3に示す如く、厚さ0.02mmの帯状の銅箔より成る負

極集電体7の両面にリード部を残して塗布し、乾燥後圧縮成形して、帯状の負極電極3とする。

【0023】この成形後の帯状の負極電極3としては負極活物質6の塗布厚を両面とも0.08mmとし、この負極活物質6の塗布部の幅を200mm、長さを3200mmとした。

【0024】このようにして得た帯状の正極電極2の先端部の正極集電体5の正極活物質4の未塗布部であるリード部を上述アルミニウム製の内管11に超音波溶接等により溶着して巻き付けた後、2枚のセパレータ8として厚さ0.038mm、幅210mm、長さ3300mmの微多孔性ポリプロピレンフィルムでこの正極電極2を挟み、更に負極電極3をその上に重ねた上で、このアルミニウム製の内管11に多数回渦巻状に巻き付け、渦巻状電極積層体13とする。

【0025】この場合、この渦巻状電極積層体13の最外周部は長さの関係から負極電極3であり、この部分に負極集電体7の負極活物質6の未塗布部であるリード部が来る如くし、このリード部を厚さ0.05mm、幅200mm、長さ160mmのニッケル箔を抵抗溶接して、この負極集電体7を延長した形にして、この渦巻状電極積層体13の最外周をこのニッケル箔で包み込む如くする。

【0026】また、図1において、12は外管を示し、この外管12は例えば直径50mm、長さ310mm、肉厚0.5mmのスチール管にニッケルメッキを施したもので、図2Aに示す如く、この外管12の一端側縁から15mmのところに深さ5mmのビード加工を加えて、ビード加工部16を形成し、ここに図2Aに示す如く、ポリプロピレン製のリング状の電気絶縁ガスケット14と、アルミニウム製のリング状封口板15を取り付けた後、図1、図2Aに示す如くこの外管12の一端側縁をカシメて、このリング状の電気絶縁ガスケット14及びリング状封口板15を固定する。

【0027】この外管12に、図1、図2Bに示す如く、内管11を芯として正極電極2及び負極電極3をセパレータ8を介して渦巻状に巻回した渦巻状電極積層体13を挿入し、この内管11の一端部をリング状封口板15の中心孔に挿入し、その縁がリング状封口板15の外面と丁度合う如くする。この場合、この渦巻状電極積層体13の外周部のニッケル箔をこの外管12に接触して電氣的に接続する如くし、この渦巻状電極積層体13の負極電極3のリード部をこの外管12に接続する。従ってこの場合、内管11が正極で、外管12が負極となる。

【0028】次にパイプエキパンダー(図示せず)を用いて内管11の一端部及びリング状封口板15を圧着し、この外管12の一端部と内管11の一端部とをリング状封口板15を介して封口する如くする。即ち、図2B及びCに示す如く、この内管11の一端部の内側に割

型17を挿入して、さらにピン18により押し広げ、この内管11の一端部の外径を拡大してリング状封口板15の内周に圧着し、この外管12及び内管11の夫々の一端部側をリング状封口板15を介して封口する。

【0029】この場合、内管11の外周のリング状封口板15の内周への拡大量は例えば0.05mmであり、このときのこのパイプエキスパンダーによる封口作業の一回に要する時間は約5秒である。

【0030】その後、図2Aに示す如く、この外管12の他端側縁から15mmのところに深さ5mmのビード加工を加えて、ビード開口部16を形成する。次に外管12及び内管11の封口された一端部を下方にして、上方となる外管12及び内管11の他端部の間にプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等容量混合溶媒中にLiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解した電解液を注入する。

【0031】その後、この外管12の他端部に図2Aに示す如く、ポリプロピレン製のリング状の電気絶縁ガスケット14とアルミニウム製のリング状封口板15とを取り付けた後、図1、図2Aに示す如く、この外管12の他端側縁をカシメて、このリング状の電気絶縁ガスケット14及びリング状封口板15を固定する。この場合内管11の他端がリング状封口板15の中心孔に挿入され、その縁がリング状封口板15の外周と丁度合う如くする。

【0032】その後、パイプエキスパンダーを用いて、内管11の他端部をリング状封口板15に圧着し、この外管12の他端部と内管11の他端部とをリング状封口板15を介して封口する如くする。即ち、図2B及びCに示す如く、この内管11の他端部の内側に割型17を挿入して、さらにピン18により押し広げ、この内管11の他端部を拡大してリング状封口板15の内周に圧着し、この外管12及び内管11の夫々の他端部側をリング状封口板15を介して封口する。

【0033】以上の工程により、直径50mm、長さ300mm、電気容量25Ahの大容量の二重管型円筒状リチウムイオン二次電池が得られた。

【0034】本例によれば、内管11及び外管12の夫々の両端部において、外管12の内周にリング状電気絶縁ガスケット14を嵌め込み、このリング状電気絶縁ガスケット14の内周と内管11の外周との間にリング状封口板15を圧着して封口するので例えばパイプエキスパンダーにより簡単にこの封口が行え、温度上昇がないので渦巻状電極積層体13等に損傷を与えることがなく生産性に優れ、しかも高い密閉性を持ったものを得ることができる。

【0035】因みに、比較例として、上述実施例で作成したと同じ帯状の正極電極2、負極電極3、微多孔性ポリプロピレンフィルム8及びニッケル箔を上述実施例同様にアルミニウム製内管11に、渦巻状に巻き付けて渦

巻状電極積層体13を作製し、これを上述実施例と同様のスチール製の外管12にビード加工を加えたものに挿入した。

【0036】ここで、この内管11を外管12の一端部のビード加工部16にポリプロピレン製ガスケット14を介してカシメにより固定されたアルミニウムのリング状封口板15の中心孔に挿入し、400WのYAGレーザーを用いて内管11とこの封口板15との間をシーム溶接した。この場合、内管11と封口板15の中心孔との間隔は0.01mmであった。この封口に要する時間は約1分であった。

【0037】次に上述実施例と同様に外管12の他端部にビード加工を加えた後、この他端部側より上述実施例と同様の電解液を注入した。ここで、この内管11の他端部を上述同様のアルミニウムのリング状封口板15の中心孔に挿入すると共にこの封口板15の外周にガスケット14を嵌め込み、その後外管12の他端縁をカシメた後、この内管11の他端部と封口板15の内周との間を前述と同様に400WのYAGレーザーを用いてシーム溶接し、直径50mm、長さ300mm、電気容量25Ahの二重管型円筒状リチウムイオン二次電池を得た。

【0038】上述実施例と比較例とのリチウムイオン二次電池を各々20個ずつをヘリウムリークテストを行った結果を図4に示す。この図4より実施例のパイプエキスパンダーを用いて圧着により封口したものは、リーク異常は全く見られなかったが、比較例のYAGレーザーによるシーム溶接したものは、約20%程度のリーク不良が見られる不都合があった。

【0039】図5は本発明の他の実施例を示す。この図5例は図1例の二重管型円筒状リチウムイオン二重電池の軽量化を図るようにしたものである。この図5例において、図1例に対応する部分には同一符号を付し、その詳細説明は省略する。

【0040】この、図5例においては図1例のようにして作製した、負極活物質6の塗布部の幅が200mm、長さ3200mmの帯状の負極電極3の先端部の負極集電体7の負極活物質6の未塗布部であるリード部を直径20mm、長さ300mm、肉厚0.7mmのステンレス製の内管11aに抵抗溶接等により溶着して巻き付けた後、2枚のセパレータ8としての厚さ0.038mm、幅210mm、長さ3300mmの微多孔性ポリプロピレンフィルムで、この負極電極3を挟み、更に正極電極2を重ねた上で、このステンレス製の内管11aに多数回渦巻状に巻き付け、渦巻状電極積層体13aとする。

【0041】この場合、この渦巻状電極積層体13aの最外周部は正極活物質4の未塗布部の長さ即ちリード部の長さを調節して正極集電体5となる如くし、この最外周部の正極集電体5に厚さ0.05mm、幅190mm、長さ160mmのアルミニウム箔を超音波溶接して

10

20

30

40

50

正極集電体5を延長し形にして、この渦巻状電極積層体13aの最外周をこのアルミニウム箔で包み込む如くする。

【0042】本例においては、直径50mm、長さ310mm、肉厚0.3mmのアルミニウム製の比較的軽量の外管12aを用意する。

【0043】ところで非水電解液二次電池の容器材料として使用可能な金属であるアルミニウムとスチールの強度と厚みについて検討すると、スチールの弾性係数はアルミニウムの約3倍ある。そして、一般に曲げ変形のた

$$\delta = PL^3 / 4bh^3 E \quad (1)$$

δ : たわみ量 b : 板の幅
 P : 曲げ外力 h : 板の厚さ
 L : 支点間距離 E : 弾性係数

【0044】(1)式により厚さ h_1 のアルミニウム材と厚さ h_2 のスチール材が同じ外力を受けた時、そのたわみ量が等しくなる条件は L 、 b が一定の時、次式

(2)で表される。

$$h_1^3 E_1 = h_2^3 \cdot E_2 \quad (2)$$

E_1 : アルミニウム材の弾性係数

E_2 : スチール材の弾性係数

以上により、スチール材と同じ強度を持つアルミニウム材に置き換える場合、スチール材の厚みより1.4倍程度の厚みを持つアルミニウム材を使用する必要があると言える。

【0045】そこで本例においては外管12aを比較的薄いアルミニウムで軽量に構成すると共に封口部にスチール製補強輪を填めることとする。

【0046】即ち本例においては、図5、図6に示す如くこのアルミニウム製の外管12aをマイナス30℃に冷却した後、その両端の封口部に内径49.97mm、厚さ0.3mm、長さ30mmの室温状態のニッケルメッキ鋼製補強輪20を填めて放置することにより、冷却圧入を行った。

【0047】この補強輪20を圧入した外管12aの一端側縁から15mmのところ深さ5mmのビード加工を加えたビード加工部16を設け、ここに、図5、図6に示す如くリング状のポリプロピレン製ガスケット14とリング状のスチレンス製の封口板15aを取り付けた後、外管12aの一端側縁をカシメて、図6に示す如き外管部品を作製した。

【0048】この外管部品の外管12a内に、上述内管11aを芯として巻回された渦巻状電極積層体13aをこの内管11aの一端側縁と封口板15aの外側平面が丁度合うように挿入する。この場合、渦巻状電極積層体13aの最外周のアルミニウム箔が外管12aの内面に接触して電氣的に接続する如くする。従ってこの場合、外管12aが正極で、内管11aが負極となる。

【0049】次にバイブエキスパンダー（図示せず）を

用いて内管11aを広げてリング状封口板15aの内周側に密着させ内管11aの一端部及び外管12aの一端部をリング状封口板15aを介して封口する。

【0050】その後、この外管12aの他端側縁から15mmのところ深さ5mmのビード加工を加えてビード加工部16を形成する。次に外管12a及び内管11aの封口された一端部を下方にしてプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等容量混合溶媒中にし、1PF₆を1モル/リットルの割合で溶解した電解液を注入する。

【0051】その後、図5、図6に示す如く、内管11aの他端部にリング状のポリプロピレン製の電気絶縁ガスケット14とステンレス製のリング状封口板15aを嵌め込んだ後、この外管12aの他端側縁をカシメ、最後に前述と同様にバイブエキスパンダーを用いて、内管11aを広げてリング状封口板15aの内周に圧着させ図5に示す如き、直径50mm、長さ300mm、電容量25Ah、重量812g、重量エネルギー密度111Wh/Kgの二重管型円筒状リチウムイオン二次電池を得た。

【0052】本例によれば、軽量即ち重量エネルギー密度が良く、封口信頼性の高いリチウムイオン二次電池が得られた。また、この図5例においても図1例同様の作用効果が得られることは容易に理解できよう。

【0053】因みに、上述図5例を実施例1とし、次に述べる比較例1、2及び3と比較して説明する。比較例1としては、上述実施例1及び図1例と同じ帯状の正極電極2、負極電極3、微多孔性ポリプロピレンフィルム8及びニッケル箔を図1例と同様に外径20mm、長さ1mm、長さ300mmのアルミニウム製の内管11に巻き付けて渦巻状電極積層体13を作製する。

【0054】この渦巻状電極積層体13の最外周部は負極活物質6の未塗布部の長さを調節して負極集電体7とし、この負極集電体7に厚さ0.05mm、幅200mm、長さ160mmのニッケル箔を抵抗溶接し、この負極集電体7を延長した形にして、この渦巻状電極積層体13の最外周をこのニッケル箔で包み込む如くする。

【0055】次に、図1に示すと同様に、外径50mm、厚さ0.5mm、長さ310mmのスチール製の外管12の一端部にビード加工を加えてビード加工部16を設け、ここにリング状のポリプロピレン製のガスケット14とリング状のアルミニウム製の封口板15とを取り付けた後、この外管12の一端側縁をカシメる。この外管12に、上述の内管11を芯として巻回した渦巻状電極積層体13をこの内管11の端面と封口板15の外側面とが丁度合うように挿入する。

【0056】この場合、この渦巻状電極積層体13の最外周のニッケル箔が外管12の内周面に接触して電氣的に接続したものとす。次にバイブエキスパンダー（図示せず）を用いて内管11を広げて封口板15の内周面

と密着させ、外管12及び内管11の夫々の一端側をこの封口板15を介して封口する。

【0057】その後、この外管12の他端部側に上述と同様のビード加工部16を設け、次にプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等容量混合溶媒中にLiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解した電解液を加える。

【0058】次に、この内管11の他端部にリング状のアルミニウム製の封口板15及びリング状のポリプロピレン製のガスケット14を嵌め込んだ後、この外管12の他端側縁をカシメ、その後上述と同様にパイプエキスパンダーを用いて内管11の他端部を広げて、このリング状封口板15の内周面に圧着させ、この外管12及び内管11の夫々の他端部を封口板15を介して封口する。

【0059】以上により、比較例1としての直径50mm、長さ300mm、電気容量25Ah、重量890g、重量エネルギー密度101Wh/Kgの二重管型円筒状リチウムイオン二次電池を得る。

【0060】比較例2として、実施例1で作製したものと同一、帯状の正極電極2、負極電極3、微多孔性ポリプロピレンフィルム及びアルミニウム箔を用い、上述実施例1と同様に外径20mm、厚さ0.7mm、長さ300mmのステンレス製の内管11aを芯として渦巻状に巻回した渦巻状電極積層体13aを作製した。

【0061】この渦巻状電極積層体13aの最外周部は正極活物質4の未塗布部の長さを調節して正極集電体5とし、この正極集電体5に厚さ0.05mm、幅190mm、長さ160mmのアルミニウム箔を超音波溶接して正極集電体5を延長した形にして、この渦巻状電極積層体13aの最外周をこのアルミニウム箔で包み込む如くする。

【0062】次に、図5の実施例1に示すと同様に、外径50mm、厚さ0.75mm、長さ310mmのアルミニウム製の外管12aの一端部にビード加工を加えてビード加工部16を設け、ここにリング状のポリプロピレン製のガスケット14とリング状のステンレス製の封口板15とを取り付けた後、この外管12aの一端側縁をカシメる。この外管12aに上述の内管11aを芯として巻回した渦巻状電極積層体13aをこの内管11aの端面と封口板15aの外側面とが丁度合うように挿入する。

【0063】この場合、この渦巻状電極積層体13aの最外周のアルミニウム箔が外管12aの内周面に接触する如くして電氣的に接続したものとす。次に、パイプエキスパンダー（図示せず）を用いて内管11aを広げて封口板15aの内周面と密着させ、この外管12a及び内管11aの夫々の一端部側をこの封口板15aを介して封口する。

【0064】その後、この外管12aの他端部側に、上

述と同様のビード加工部16を設け、次にプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等容量混合溶媒中にLiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解した電解液を加える。

【0065】次にこの内管11aの他端部にリング状のステンレス製の封口板15a及びリング状のポリプロピレン製のガスケット14を嵌め込んだ後、この外管12aの他端側縁をカシメ、その後上述と同様にパイプエキスパンダーを用いて内管11aの他端部を広げて、このリング状封口板15aの内周面に圧着させ、この外管12a及び内管11aの夫々の他端部を封口板15aを介して封口する。

【0066】以上により、比較例2としての直径50mm、長さ300mm、電気容量25Ah、重量848g、重量エネルギー密度106Wh/Kgの二重管型円筒状リチウムイオン二次電池を得る。

【0067】また比較例3として、実施例1で作製したものと同一、帯状の正極電極2、負極電極3、微多孔性ポリプロピレンフィルム及びアルミニウム箔を用い、上述実施例1と同様に外径20mm、厚さ0.7mm、長さ300mmのステンレス製の内管11aを芯として渦巻状に巻回した渦巻状電極積層体13aを作製した。

【0068】この渦巻状電極積層体13aの最外周部は正極活物質4の未塗布部の長さを調節して正極集電体5とし、この正極集電体5に厚さ0.05mm、幅190mm、長さ160mmのアルミニウム箔を超音波溶接して正極集電体5を延長した形にして、この渦巻状電極積層体13aの最外周をこのアルミニウム箔で包み込む如くする。

【0069】次に、図5の実施例1に示すと同様に、外径50mm、厚さ0.3mm、長さ310mmのアルミニウム製の外管12aの一端部にビード加工を加えてビード加工部16を設け、ここにリング状のポリプロピレン製のガスケット14とリング状のステンレス製の封口板15aとを取り付けた後、この外管12aの一端側縁をカシメる。この外管12aに上述の内管11aを芯として巻回した渦巻状電極積層体13aをこの内管11aの端面と封口板15aの外側面とが丁度合うように挿入する。

【0070】この場合、この渦巻状電極積層体13aの最外周のアルミニウム箔が外管12aの内周面に接触する如くして電氣的に接続したものとす。次に、パイプエキスパンダー（図示せず）を用いて内管11aを広げて封口板15aの内周面と密着させ、この外管12a及び内管11aの夫々の一端部側をこの封口板15aを介して封口する。

【0071】その後、この外管12aの他端部側に、上述と同様のビード加工部16を設け、次にプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等容量混合溶媒中にLiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解した電

解液を加える。

【0072】次にこの内管11aの他端部にリング状のステンレス製の封口板15a及びリング状のポリプロピレン製のガスケット14を嵌め込んだ後、この外管12aの他端側縁をカシメ、その後上述と同様にバイブエキスパンダーを用いて内管11aの他端部を広げて、このリング状封口板15aの内周面に圧着させ、この外管12a及び内管11aの夫々の他端部を封口板15aを介して封口する。

【0073】以上により、比較例3としての直径50mm×10 [表1]

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
外管材質	A1	ステンレス	A1	A1
外管厚み(mm)	0.30	0.50	0.75	0.30
内管材質	ステンレス	A1	ステンレス	ステンレス
内管厚み(mm)	0.70	1.00	0.70	0.70
補強輪	有	無	無	無
電池重量(g)	812	889	848	790
重量エネルギー密度 (Wh/kg)	111	101	106	114
60℃10日重量減量(g)	0.05	0.04	0.05	13

【0076】外管12がステンレス製の比較例1に対し、このステンレス製の外管12と同じ強度のアルミニウム厚のアルミニウム製の外管12aを用いた比較例2は比較例1に対し、重量エネルギー密度が5%程向上したにすぎないが、封口性は保たれている。

【0077】実施例1の補強輪20を用いない比較例3は比較例1に対し重量エネルギー密度は14%の増加を達成しているが、封口強度が不足であり、実施例1では補強輪20を設けたので、十分な封口性が保てると共に比較例1に対し、重量エネルギー密度が10%向上した。

【0078】また図1及び図5に示す如き、リチウムイオン二次電池においては、一端部及び他端部に設けたリング状封口板15、15aの一方又は双方に内圧が所定圧以上となったときに開裂する開裂弁を設けることを可とする。

【0079】この開裂弁を有するリング状封口板の例を図7、図8に示す。この開裂弁を有するリング状封口板21は、図7A及びCに示す如く、互いに重ねられたときに互いに連通する4つの通気孔22a、22b、22c及び22dを有する一方及び他方のアルミニウム製のリング状封口板21a及び21bと、この一方及び他方のリング状封口板21a及び21bの間に挟まれたリング状のフィルム部材23から成り、このリング状のフィルム部材23はこの4つの通気孔22a、22b、22c、22dを塞ぐようにこの一方及び他方のリング状封口板21a及び21bの間に固着されたものである。

【0080】このフィルム部材23としては、図7Bに

* m、長さ300mm、電気容量25Ah、重量790g、重量エネルギー密度114Wh/kgの二重管型円筒状リチウムイオン二次電池を得る。

【0074】上述実施例1と比較例1、2及び3との夫々のリチウムイオン二次電池を各5個を60℃恒温槽に10日間保存し、保存前後の重量差から電解液の平均蒸発量を測定して封口信頼性の尺度とした。この結果を実施例1と各比較例1～3の仕様差異と共に表1に示す。

【0075】

示す如く厚さ0.025mmのアルミニウム箔23aの両面に厚さ0.05mmの変性ポリプロピレンをラミネートとしたものを外径45mm、内径21mmのリング状に切り抜いたものであり、本例においてはこのフィルム部材23を2枚のアルミニウム製のリング状封口板21a及び21bの通気孔22a、22b、22c、22dが丁度重なる如くして挟み、220℃まで加熱して、このリング状封口板21a及び21b間に融着し、このフィルム部材23を開裂弁とする如くする。

【0081】またこの通気孔22a、22b、22c及び22dは図8に示す如く、二つの円が一部重なった形状とし、内圧の上昇によりフィルム部材23より成る開裂弁が膨らむ変形を起こした時に、この二つの円の重なりによって形成された突部に当たって破れ、この内圧を開放するようにしたものである。

【0082】この場合、フィルム部材23より成る開裂弁の開裂する圧力は突部の出っ張り程度に依存するが、上述例では5～10Kgf/cm²程度であり、異常高圧にならないうちにこの内圧を開放する機能を十分に果たすことができる。

【0083】尚、上述実施例においては本発明をリチウムイオン二次電池に適用した例につき述べたが、本発明をその他の非水電解液二次電池に適用できることは勿論である。また上述実施例では内管11、11aをバイブエキスパンダーを用いて広げてリング状封口板15、15aの内周面に圧着したが、必要に応じ、更にこの部分をレーザーシーム溶接を行うようにしても良いことは勿論である。また本発明は上述実施例に限ることなく本発

明の要旨を逸脱することなく、その他種々の構成が採り得ることは勿論である。

【0084】

【発明の効果】本発明によれば内管及び外管の夫々の両端部において、外管の内周にリング状電気絶縁ガスケットを嵌め込み、このリング状電気絶縁ガスケットの内周と内管の外周との間にリング状封口板を圧着して封口するので、例えばパイプエキパンダーにより簡単にこの封口が行え、温度上昇で渦巻状電極積層体等に損傷を与えることがなく、生産性に優れ、しかも高密封性を持ったものをえることができる利益がある。

【0085】また本発明によれば内管の内側の孔が通気孔となるので、放熱性がそれだけ良くなる利益がある。

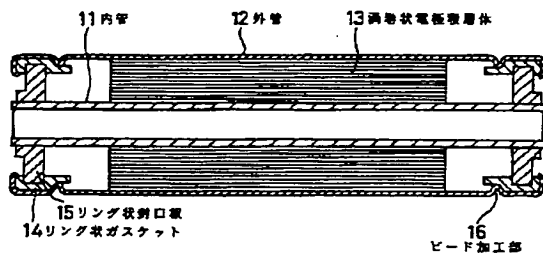
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明非水電解液二次電池の一実施例を示す断面図である。

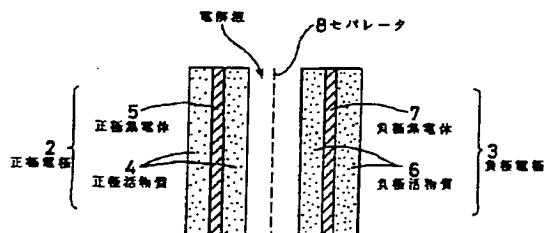
【図2】本発明非水電解液二次電池の製造方法の例の要部の説明に供する線図である。

【図3】リチウムイオン二次電池の例の説明に供する線*

【図1】



【図3】



* 図である。

【図4】本発明の説明に供する線図である。

【図5】本発明の他の実施例を示す断面図である。

【図6】図5例の要部の例を示す断面図である。

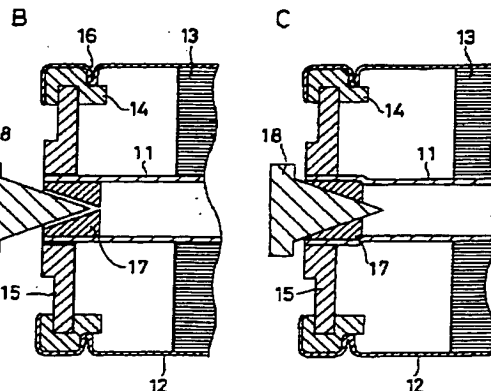
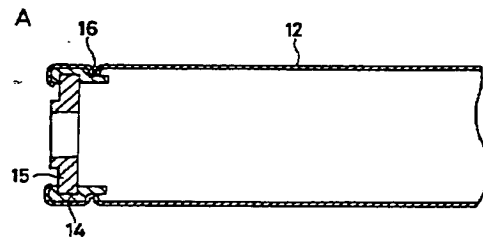
【図7】開裂弁を有するリング状封口板の例の説明に供する線図である。

【図8】図7例のリング状封口板の上面図である。

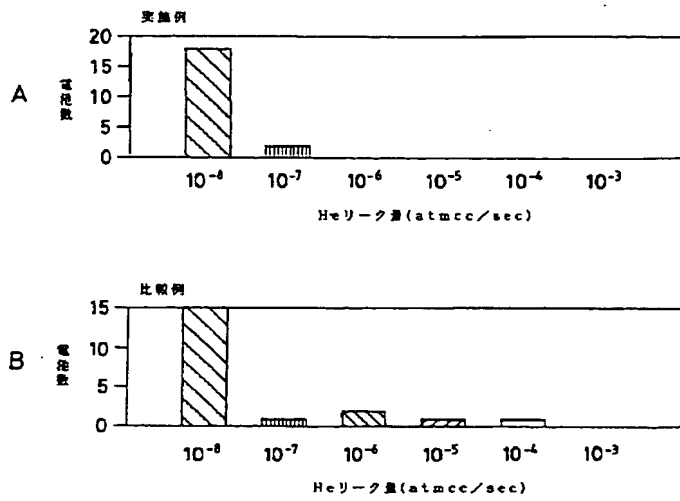
【符号の説明】

- 11, 11a 内管
- 12, 12a 外管
- 13, 13a 渦巻状電極積層体
- 14 リング状ガスケット
- 15, 15a リング状封口板
- 16 ビード加工部
- 20 補強輪
- 21 開裂弁を有するリング状封口板
- 22a, 22b, 22c, 22d 通気孔
- 23 フィルム部材

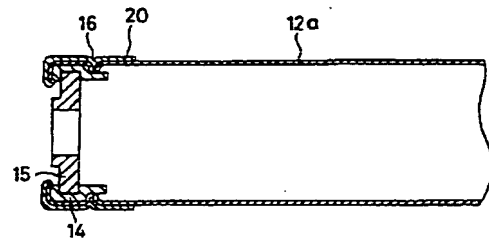
【図2】



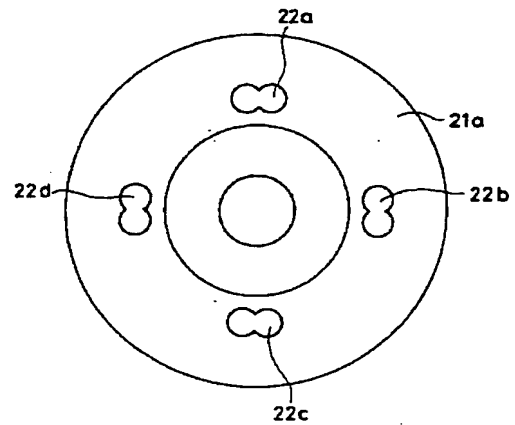
【図4】



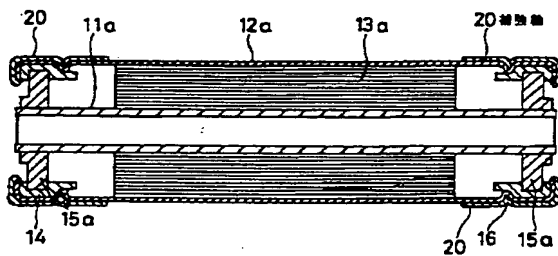
【図6】



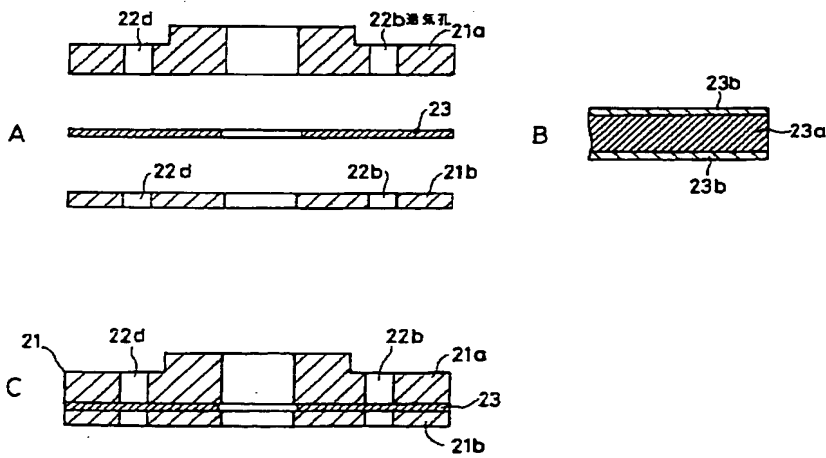
【図8】



【図5】



【図7】



整理番号 WP02401

発送番号 209751

発送日 平成13年 7月17日 1 / 2

WA - 0428 US
(DIV)

拒絶理由通知書

特許出願の番号	平成 9年 特許願 第280810号
起案日	平成13年 7月 6日
特許庁審査官	高木 正博 9541 4X00
特許出願人代理人	渡邊 一平 様
適用条文	第29条第2項

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

理 由

1. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記 of 刊行物に記載された発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

- ・請求項1、3～6
- ・引用文献1

備考

引用文献1には、外径50mm、肉厚0.3mmのアルミニウムからなる電池ケースを有するリチウム二次電池が記載されている(0039～0042欄、図5等を参照)。

電池容量が50Wh以上のリチウム二次電池を電気自動車用として用いること、正極活物質とみてマンガン酸リチウムを用いることは周知の事項である。

続葉有

続 葉

引 用 文 献 等 一 覧

1. 特開平8-250084号公報

この拒絶理由通知書中で指摘した請求項以外の請求項に係る発明については、現時点では、拒絶の理由を発見しない。拒絶の理由が新たに発見された場合には拒絶の理由が通知される。

先行技術文献調査結果の記録

・調査した分野 I P C 第 7 版 H 0 1 M 2 / 0 2 , 1 0 / 3 6 - 1 0 / 4 8

この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではない。

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせ、または面接のご希望がございましたら下記までご連絡下さい。

特許審査第三部金属電気化学(電気化学)

TEL. 03(3581)1101 内線 3475-3477 FAX. 03(3501)0673